

# LIQUID CRYSTAL ORIENTING AGENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

**Publication number:** JP8036183 (A)

**Publication date:** 1996-02-06

**Inventor(s):** MIZUSHIMA SHIGEMITSU; WATANABE NORIKO; IWAKOSHI YOKO; MAKINO SEIJI; KAWAMURA SHIGEO; TSUDA YUSUKE; BESSHO NOBUO

**Applicant(s):** SHARP KK; JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

**Classification:**

**- international:** **G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/13; C08G73/00;** (IPC1-7): G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/1337

**- European:**

**Application number:** JP19950116824 19950516

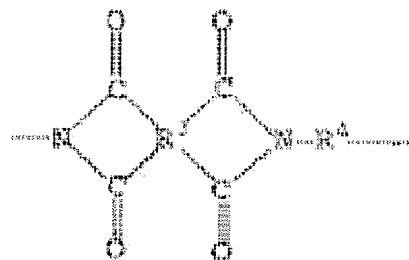
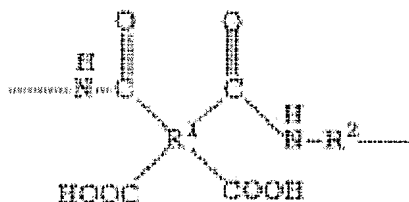
**Priority number(s):** JP19950116824 19950516; JP19940102929 19940517

**Also published as:**

JP3357502 (B2)

## Abstract of JP 8036183 (A)

**PURPOSE:** To obtain good orientating property of a liquid crystal and to change the pretilt angle with small energy of irradiation in a short time by constituting a liquid crystal orienting agent of a specified polymer. **CONSTITUTION:** This orienting agent consists of a polymer containing at least one structural unit selected from a group of structural units expressed by formula I and structural units expressed by formula II. The polymer has such a property that when the polymer in a thin film state is irradiated with radiation, it can change the pretilt angle of a liquid crystal compared to the state before irradiation. In formula I, R<1> and R<2> are quadrivalent and bivalent org. groups and at least one of these org. groups is an aliphatic or alicyclic hydrocarbon group or a group containing aliphatic or alicyclic hydrocarbon groups.; In formula II, R<3> and R<4> are quadrivalent or bivalent org. groups and at least one of these org. groups is an aliphatic or alicyclic hydrocarbon group or a group containing aliphatic or alicyclic hydrocarbon groups.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## Family list

6 application(s) for: JP8036183 (A)

- 1 Liquid crystal aligning agent and liquid crystal display device.**  
**Inventor:** MIZUSHIMA SHIGEAKI [JP] ;  
WATANABE NORIKO [JP] (+5)  
**EC:** G02F1/1337C3  
**Applicant:** JSR CORP [JP] ; SHARP KK [JP]  
**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/1337; (+1)  
**Publication info:** DE69531268 (T2) — 2004-06-03
- 2 Liquid crystal aligning agent and liquid crystal display device.**  
**Inventor:** MIZUSHIMA SHIGEAKI C O SHARP C [JP] ; WATANABE NORIKO C O SHARP CORP [JP] (+5)  
**EC:** G02F1/1337C3  
**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD [JP] ; SHARP KK [JP]  
**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/1337; (+1)  
**Publication info:** EP0683418 (A2) — 1995-11-22  
EP0683418 (A3) — 1997-06-04  
EP0683418 (B1) — 2003-07-16
- 3 LIQUID CRYSTAL ORIENTING AGENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT**  
**Inventor:** MIZUSHIMA SHIGEMITSU ;  
WATANABE NORIKO (+5)  
**EC:**  
**Applicant:** SHARP KK ; JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
**IPC:** G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/13; (+4)  
**Publication info:** JP8036183 (A) — 1996-02-06  
JP3357502 (B2) — 2002-12-16
- 4 Liquid crystal aligning agent and liquid crystal display device**  
**Inventor:** MIZUSHIMA SHIGEAKI [JP] ;  
WATANABE NORIKO [JP] (+3)  
**EC:** G02F1/1337C3  
**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD [JP] ; SHARP KK [JP]  
**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): G02F1/13; (+1)  
**Publication info:** TW455730 (B) — 2001-09-21
- 5 Liquid crystal aligning agent and liquid crystal display device**  
**Inventor:** MIZUSHIMA SHIGEAKI [JP] ;  
WATANABE NORIKO [JP] (+5)  
**EC:** G02F1/1337C3  
**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD [JP] ; SHARP KK [JP]  
**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): C08G73/10  
**Publication info:** US5612450 (A) — 1997-03-18
- 6 Liquid crystal aligning agent and liquid crystal display device**  
**Inventor:** MIZUSHIMA SHIGEAKI [JP] ;  
WATANABE NORIKO [JP] (+5)  
**EC:** G02F1/1337C3  
**Applicant:** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD [JP] ; SHARP KK [JP]  
**IPC:** G02F1/1337; G02F1/13; (IPC1-7): C08G73/10; (+2)  
**Publication info:** US5756649 (A) — 1998-05-26

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-36183

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 5			
	5 0 5			
C 0 8 G 73/10	N T F			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21)出願番号	特願平7-116824	(71)出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22)出願日	平成7年(1995)5月16日	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(31)優先権主張番号	特願平6-102929	(72)発明者	水嶋 繁光 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
(32)優先日	平6(1994)5月17日	(72)発明者	渡辺 典子 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶配向剤および液晶表示素子

(57)【要約】

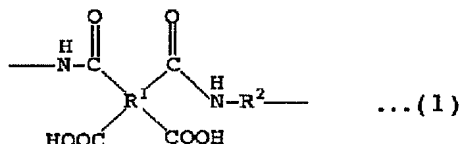
【構成】 脂肪族および／または脂環族の炭化水素基を含むポリアミック酸、ポリイミド系液晶配向剤並びに液晶表示素子。

【効果】 液晶の配向性が良好で、薄膜として少ない放射線照射でプレチルト角が大きく変化する、広い視野角を有する配向分割方式のN型表示用として好適な液晶配向膜が得られる。

## 【特許請求の範囲】

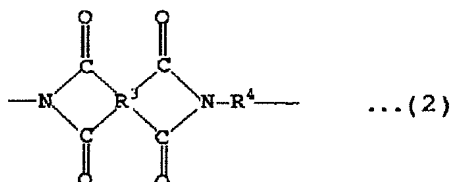
【請求項1】 液晶配向分割方式の液晶表示素子に用いられる液晶配向剤であって、下記式(1)

## 【化1】



ここで、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ4価および2価の有機基である、但しこれらの有機基の少なくとも一方は脂肪族または脂環族の炭化水素基であるかあるいは脂肪族または脂環族の炭化水素基を含む基である、で表わされる構造単位、および下記式(2)

## 【化2】



ここで、 $R^3$ および $R^4$ はそれぞれ4価および2価の有機基である、但しこれらの有機基の少なくとも一方は脂肪族または脂環族の炭化水素基であるかあるいは脂肪族または脂環族の炭化水素基を含む基である、で表わされる構造単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を含有してなり、且つ薄膜として放射線照射した後と放射線照射する前とを比較すると液晶のプレチルト角を変化させる性質を示す重合体からなる、ことを特徴とする液晶配向剤。

【請求項2】 一对の基板間に液晶層を有し、該基板と該液晶層の間に液晶配向膜を有する液晶配向分割方式の液晶表示素子であって、少なくとも一方の該液晶配向膜が請求項1に記載の液晶配向剤より形成されていることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項3】 前記液晶配向膜が微小な領域に区分され、該微小な領域毎にその表面状態が異なるように処理されていることを特徴とする請求項2に記載の液晶表示素子。

【請求項4】 一对の基板の少なくとも一方の基板に、請求項1に記載の液晶配向剤を塗布・焼成して液晶配向膜を形成する工程と、該液晶配向膜の形成された該基板に部分的に放射線を照射する工程からなる、ことを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【請求項5】 一对の基板の少なくとも一方の基板に、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の少なくともいずれかに脂肪族および脂環族から選ばれる少なくとも1種の炭化水素基が含有されているテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られる重合体および該重合体をイミド化することによって得ら

れる重合体よりなる群から選ばれる重合体からなる液晶配向剤を塗布・焼成して配向膜を形成する工程と、該配向膜の形成された該基板に部分的に放射線を照射する工程からなる、ことを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶表示素子の配向分割に使用される液晶配向剤に関する。さらに詳しくは、液晶配向膜としたとき液晶の配向性が良好で、液晶配向膜への放射線照射で液晶の発現するプレチルト角が変化する液晶配向剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶をポリイミドなどからなる液晶配向膜を有する透明電極付き基板でサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で90°～270°度連続的に捻れるようにしてなるTN型(Twisted Nematic)またはSTN型(Super Twisted Nematic)液晶セルを有する液晶表示素子(以下「TN-STN型表示素子」という)が知られている。しかしながら、このTN-STN型表示素子は屈折率異方性を有する液晶分子の立ち上がりおよび立ち下がりを利用して、表示のON、OFFを行っているため、特に中間調表示において、表示の視野角が狭いという問題を有している。

【0003】 すなわち、例えば電圧の無印加時に白表示となるTN-STN型表示素子のノーマリーホワイモードにおいては、正面から見た時の電圧-透過率特性は図1の $L_1$ のようになり、印加電圧を上げると透過率は下がっていく。ところが、液晶の立ち上がり方向である正視角方向に立って斜めから見ると、電圧-透過率特性は図1の $L_2$ のようになり、印加電圧を上げると透過率も高くなる部分が生じる。この部分で階調の逆転が生じ、画像の白黒が反転する。また、正視角方向の逆側に立って斜めから見ると、電圧-透過率特性は図1の $L_3$ のようになり、白黒のコントラスト比がかなり低下する。これを解決するために、高、低、2種類のプレチルト角を示す液晶配向膜を塗布した2枚の基板を、プレチルト角の高い部分と低い部分が上下間で互に対になるように組み合わせることで、液晶の配向分割を行い、表示の視野角を広くする試みが報告されている(SID'92 Digest, p. 798)。

【0004】 プレチルト角の高い部分と低い部分が上下間で対になるように組み合わせると液晶はプレチルト角の高いほうの配向方向に従って旋回する。これを利用して上基板のプレチルト角が高い部分と、下基板のプレチルト角が高い部分で液晶の配向方向を逆にし、一絵素内で正逆2方向の視野角を得ることができる。これにより視野角特性は均一化され( $L_4$ )、正逆どちらの側からも白黒反転やコントラストの急激な低下のない良好な表

示が得られる。このような液晶表示素子の構造の一例として図2が挙げられるが、配向方向はプレチルト角の大小の関係で任意に決めることができるので、これに制限されるものではない。図3には比較のため従来の液晶表示素子の構造の一例を示した。

【0005】同一基板上に高、低、2種類のプレチルト角を示す液晶配向膜を形成する方法としては、例えば図4に示すような方法が知られている。まず、基板に液晶配向膜Aを形成する。その上に、液晶が液晶配向膜Aとは異なるプレチルト角を発現する液晶配向膜B（例えばプレチルト角として液晶配向膜A上では $7^\circ$ 、液晶配向膜B上では $1^\circ$ ）を形成する。さらに、その上にアルカリ現像型のポジレジストを形成し、所定のパターンを通して露光、現像を行うことによって露光部のレジストと液晶配向膜Bを除去する。その後、未露光部のレジストを除去することにより、露光部と未露光部のパターンに従って、液晶配向膜Aと液晶配向膜Bの領域、即ちプレチルト角の低い領域と高い領域のパターンが形成される。

【0006】上記パターン形成方法は、液晶配向膜に対する要求特性が厳しく、工程が複雑なうえに、液晶表示素子の電気特性を悪化させるなどの点で問題があるため、これに変わる新しい方法として、基板上的液晶配向膜に直接放射線を照射し、それによって引き起こされる液晶配向膜の変質を利用したプレチルト角の制御方法が提案されている（EP613037A参照）。

【0007】しかしながら、従来の液晶配向剤を使用した場合、放射線照射によりプレチルト角が変化しないものや、変化する場合でも、所望のプレチルト角の高低差を得るためにかなりの照射エネルギーを要することから、前述の用途に対するものとしては満足できるものではない。

【0008】

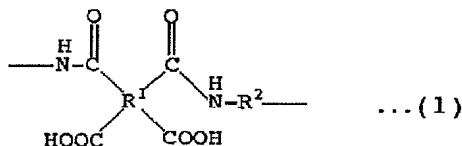
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶配向膜としたとき液晶の配向性が良好で、液晶配向膜への放射線照射によるプレチルト角の変化を少ない照射エネルギーで且つ短時間で起こすことが可能な液晶配向剤を提供することにある。本発明の他の目的および利点は以下の説明から明らかとなる。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、液晶配向分割方式の液晶表示素子に用いられる液晶配向剤であって、下記式（1）

【0010】

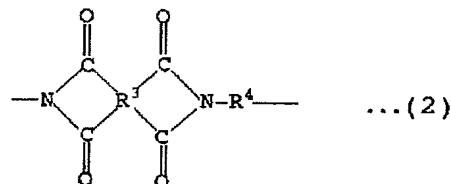
【化3】



【0011】ここで、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ はそれぞれ4価および2価の有機基である、但しこれらの有機基の少なくとも一方は脂肪族または脂環族の炭化水素基であるかあるいは脂肪族または脂環族の炭化水素基を含む基である、で表わされる構造単位（以下「特定構造単位I」という）、および下記式（2）

【0012】

【化4】



【0013】ここで、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はそれぞれ4価および2価の有機基である、但しこれらの有機基の少なくとも一方は脂肪族または脂環族の炭化水素基であるかあるいは脂肪族または脂環族の炭化水素基を含む基である、で表わされる構造単位（以下「特定構造単位II」という）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を含有してなり、且つ薄膜として放射線照射した後と放射線照射する前とを比較すると液晶のプレチルト角を変化させる性質を示す重合体からなる、ことを特徴とする液晶配向剤によって達成される。

【0014】本発明に用いられる特定構造単位Iを主として含有する重合体（以下「特定重合体I」という）はテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させることによって得られ、特定構造単位IIを主として含有する重合体（以下「特定重合体II」という）は相当する特定構造単位Iを含有する重合体の該構造単位Iを熱的にあるいは触媒を使用して化学的に、イミド化することによって得ることができる。また、特定重合体I製造時に、重合体の分子量調節、基板への塗布性改善あるいはプレチルト角付与などの目的で、酸無水物やモノアミン化合物を添加することも可能である。こうして調整された末端修飾型の特定重合体Iおよびそのイミド化重合体である特定重合体IIもなら問題なく本発明の液晶配向剤として使用できる。なお、特定重合体I、特定構造重合体II中に含まれる脂肪族および／または脂環族の炭化水素基は上記テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の少なくともいずれかに含有されていればよく、2成分以上に重複して含有されていればより好ましい。

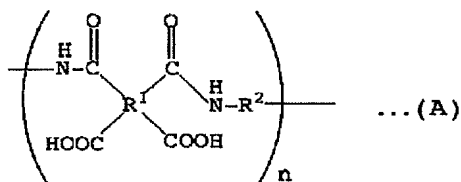
【0015】本発明において、液晶配向剤の場合の特定構造単位Iおよび／または特定構造単位IIの重合体中における存在割合は、有機溶剤に対する溶解性の点から、好ましくは40～100モル%、特に好ましくは60～100モル%、最も好ましくは70～100モル%である。また、本発明において、液晶配向素子が有する液晶配向膜を形成する重合体中の特定構造単位IIの存

在割合は、液晶配向性の点から、後記する本焼成後において、好ましくは40～100モル%、特に好ましくは60～100モル%、最も好ましくは70～100モル%である。

【0016】なお、本発明において、特定重合体Iは実質的にポリアミック酸と称され、特定重合体IIは実質的にポリイミドと称されるものであり、通常、特定重合体Iは下記式(A)

【0017】

【化5】

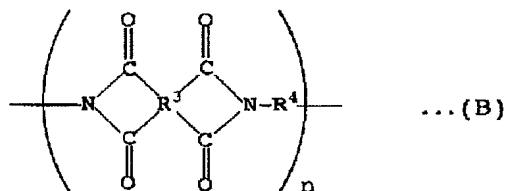


【0018】ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ4価および2価の有機基である、但しこれらの有機基の少なくとも一方は脂肪族または脂環族の炭化水素基であるかあるいは脂肪族または脂環族の炭化水素基を含む基であり、nは繰返し単位数を示す、

【0019】で表わされ、特定重合体IIは下記式(B)

【0020】

【化6】



【0021】ここで、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ4価および2価の有機基である、但しこれらの有機基の少なくとも一方は脂肪族または脂環族の炭化水素基であるかあるいは脂肪族または脂環族の炭化水素基を含む基であり、nは繰返し単位数を示す、

【0022】で表わされるが、特定重合体IIの場合には特定構造単位Iが含有されることがある。

【0023】テトラカルボン酸二無水物としては、例えばブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラリ)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物

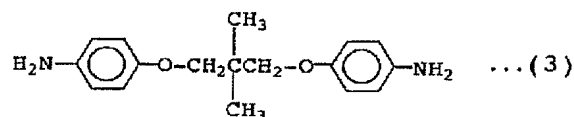
物、ビスクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物などの脂肪族または脂環族テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。これらのうちでは1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]-フラン-1,3-ジオン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラリ)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物が好ましく、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物が特に好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組合せて用いられる。

【0024】また、ジアミン化合物としては、例えば3,5-ジアミノ安息香酸、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ

フェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル、下記式(3)

【0025】

【化7】

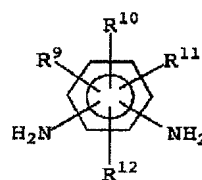


【0026】で表わされるジアミンなどの芳香族ジアミン；

【0027】ジアミノテトラフェニルチオフェンなどのヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4'-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,02,7]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族または脂環族ジアミン；下記式(4)

【0028】

【化8】

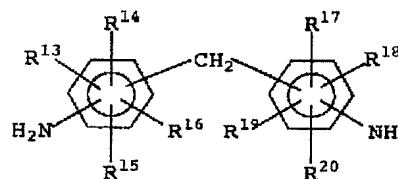


...(4)

【0029】〔式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は互に独立に水素原子またはメチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基を示す〕で表わされるアルキル置換フェニレンジアミン類、例えばp-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-ジアミノベンゼンなど；下記式(5)

【0030】

【化9】

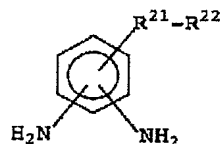


...(5)

【0031】〔式中、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>およびR<sup>20</sup>は互に独立に水素原子またはメチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基を示す〕で表わされる置換ジフェニルメタン類、例えば4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど；下記式(6)

【0032】

【化10】

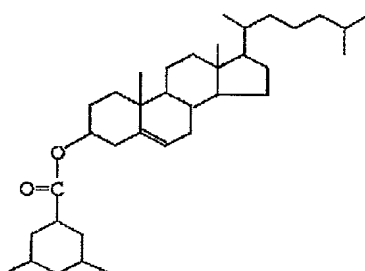


...(6)

【0033】〔式中、R<sup>21</sup>は-O-, -COO-, -OCO-, -NHC(=O)-, -CONH- および -CO- から選ばれる2価の有機基を示し、R<sup>22</sup>は1価の有機基を示す〕で表わされる置換フェニレンジアミン類、例えばR<sup>22</sup>にステロイド骨格を有する下記式(7)

【0034】

【化11】



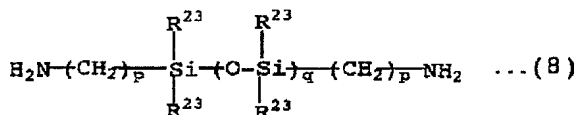
...(7)

【0035】で表わされるジアミン；

【0036】トリフルオロメチルフェニル基を有する3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリドなど；下記式(8)

【0037】

【化12】



【0038】〔式中、 $\text{R}^{23}$ はメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基またはフェニル基などのアリール基のような炭素数1~12の炭化水素基を示し、 $p$ は1~3、 $q$ は1~20のそれぞれ整数を示す〕で表わされるジアミノオルガノシロキサンなどが挙げられる。

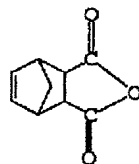
【0039】これらの中で、 $p$ -フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラメチルー1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチルー4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス〔4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス〔(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ〕-オクタフルオロビフェニル、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリドおよび上記式

(8)で表わされるジアミンが好ましい。特に、 $p$ -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリドおよび上記式(8)で表わされるジアミンがとりわけ好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組合せて使用できる。

【0040】末端修飾用の好適な酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、下記式(9)

【0041】

【化13】



...(9)

【0042】で表わされる化合物などが挙げられる。

【0043】末端修飾用のモノアミンとしては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、 $n$ -ブチルアミン、 $n$ -ペンチルアミン、 $n$ -ヘキシルアミン、 $n$ -ヘプチルアミン、 $n$ -オクチルアミン、 $n$ -ノニルアミン、 $n$ -デシルアミン、 $n$ -ウンデシルアミン、 $n$ -ドデシルアミン、 $n$ -トリデシルアミン、 $n$ -テトラデシルアミン、 $n$ -ペンタデシルアミン、 $n$ -ヘキサデシルアミン、 $n$ -ヘプタデシルアミン、 $n$ -オクタデシルアミン、 $n$ -エイコシルアミンなどを挙げることができる。

【0044】本発明の特定構造単位Iおよび特定構造単位IIにおいては、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ における脂肪族または脂環族の炭化水素基あるいは脂肪族または脂環族の炭化水素基を含む基は、前記脂肪族または脂環族ジエタカルボン酸二無水物または脂肪族または脂環族ジアミンあるいは脂肪族または脂環族の炭化水素基を含むジエタカルボン酸二無水物またはジアミンに由来するものである。

【0045】本発明に用いられる特定重合体Iは、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を、有機溶媒中で、好ましくは0~150℃、より好ましくは0~100℃の反応温度で反応させることにより得られる。テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物中のアミノ基1当量に対してテトラカルボン酸二無水物の酸無水物基を0.2~2当量とするのが好ましく、より好ましくは0.3~1.2当量である。また、この反応時に末端修飾用の酸無水物、あるいはモノアミンの添加が可能であることは前述のとおりである。

【0046】上記有機溶媒としては、反応で生成する特定重合体Iを溶解しうるものであれば特に制限はない。例えばN-メチルー2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒； $m$ -クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して0.1~30重量%になるようにするのが好ましい。

【0047】本発明に用いられる特定重合体IIは、上記した特定重合体Iを、加熱して、または脱水剤およびイミド化触媒の存在下処理してイミド化することにより



得られる。加熱によりイミド化する場合の反応温度は、好ましくは60～250℃、より好ましくは100～170℃である。反応温度が60℃未満では反応の進行が遅れ、また250℃を越えると特定重合体IIの分子量が大きく低下することがある。また、脱水剤およびイミド化触媒の存在下でイミド化する場合の反応は、前記した有機溶媒中で行うことができる。反応温度は、好ましくは0～180℃、より好ましくは60～150℃である。脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。また、イミド化触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの3級アミンを用いることができる。脱水剤の使用量は、相当する特定重合体Iの繰返し単位1モルに対して1.6～2.0モルとするのが好ましい。また、イミド化触媒の使用量は使用する脱水剤1モルに対し、0.5～1.0モルとするのが好ましい。

【0048】また、前記有機溶媒には、特定重合体IIの貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類を生成する特定重合体IIが析出しない程度に併用することができる。かかる貧溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルの如きアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチルの如きエステル類；ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール-n-プロピルエーテル、エチレングリコール-i-プロピルエーテル、エチレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロルベンゼン、o-ジクロロベンゼンの如きハロゲン化炭化水素類およびヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き炭化水素類などを挙げることができる。

【0049】このようにして得られる特定重合体IまたはIIの固有粘度 $[\eta]_{inh} = (1/n \eta_{rel}/C, C = 0.5 \text{ g/dl}, 30^\circ\text{C}, \text{N-メチル-2-ピロリドン中、以下同条件にて固有粘度を測定})$ は、好ましくは0.05～1.0 dl/gであり、より好ましくは0.05～5 dl/gである。

【0050】また、本発明の液晶配向剤は、特定重合体

Iおよび/または特定重合体IIと基板との接着性を改善する目的で、シランカップリング剤を含有することができる。シランカップリング剤としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0051】また、本発明の液晶配向剤は、放射線に対する感度向上のために、光増感剤、光ラジカル発生剤、光酸発生剤などの各種添加剤を含有することもできる。上記光増感剤としては、3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン(コダック社製)などのクマリン類を、光ラジカル発生剤としてはCGI-369(CIBA-GEIGY社製)などのケトン含有化合物を、また光酸発生剤としては2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4'-メトキシナフチル)-s-トリアジンなどのトリアジン化合物を、それぞれの代表例として挙げるることができる。

【0052】本発明の液晶配向剤は薄膜として放射線を照射すると、照射する前と比較して、液晶のプレチル角を変化させる性質を示す。

【0053】本発明の液晶配向剤のこの性質を利用して、配向分割方式の液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる(図5参照)。まず、透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤をロールコート法、スピンナー法、印刷法などで塗布し、例えば60～100℃で仮焼成を行う。次に、得られた液晶配向膜に所定のパターンマスクを介して部分的に、例えば紫外線を照射し、その後、120～300℃、好ましくは130～250℃の温度で本焼

成を行う。得られた塗膜は、通常 $0.001\sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.005\sim 0.5\mu\text{m}$ の膜厚であり、紫外線照射部位と未照射部位でプレチルト角が異なる。なお、プレチルト角の高低差は $2^\circ\sim 10^\circ$ 程度が適当である。

【0054】放射線としては、薄膜の上記の如き変質を誘発するものであれば、特に制限はなく、紫外線、電子線、X線、レーザー光線などが使用できる。その中では $300\text{nm}$ 以下の波長の放射線が好ましい。さらに、一括露光の可能性からメタルハライドランプ、水銀キセノンランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプなどを光源とする紫外線が特に好ましい。形成された塗膜は、ナイロンなどの合成繊維からなる布を巻き付けたロールでラビング処理を行い、液晶配向膜とされる。なお、塗膜への放射線照射は、塗膜の本焼成後、あるいはラビング処理後に行ってもよい。

【0055】上記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなどからなる透明基板を用いることができる。上記透明導電膜としては、例えば $\text{SnO}_2$ からなるNESAM膜、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ からなるITO膜などを用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォトリソグラフィ法、予めマスクを用いる方法などが用いられる。

【0056】液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予めシランカップリング剤、チタンカップリング剤などを塗布することもできる。プレチルト角の高低によるパターンを持つ液晶配向膜が形成された基板は、好ましくはその2枚を液晶配向膜のラビング方向が直交または逆平行となるように、さらにプレチルト角の高い領域と低い領域が上下間で互に対向するよう配置させ、基板の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルとし、その両面に偏光方向がそれぞれ基板の液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように偏光板を張り合わせるにより液晶表示素子とされる。

【0057】上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶、その中でもネマティック型液晶を形成させるものが好ましい。例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ビスシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステリルクロライ

ド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。

【0058】液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させたH膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、またはH膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

【0059】

【作用】本発明によれば、放射線照射によるプレチルト角変化が小さい照射エネルギーで起こる液晶配向膜が得られ、これに放射線を選択的に照射することによって、容易に信頼性に優れた広視野角液晶表示素子を得ることができる。配向膜に放射線を照射してエネルギーを与えることにより、配向膜の表面状態に変化が生じ、プレチルト角が変化する。このような変化を起こすエネルギーを与える放射線として、紫外線、可視光線、赤外線やこれらの波長のレーザー光線、X線などが挙げられる。

【0060】本発明の液晶配向剤に最も適しているのは紫外線及びそのレーザー光線であり、従来、配向を良好に制御できるプレチルト角差 $2^\circ$ を得るのに、 $20\text{J}/\text{cm}^2$ 以上の照射量（メタルハライドランプ、 $365\text{nm}$ 換算）が必要であったのに対し、本発明の液晶配向剤を用いた配向膜では、必要な照射量を $10\text{J}/\text{cm}^2$ 以下に低減でき、広視野角の液晶表示素子を生産性よく作ることが可能となった。また、このようにして作成された液晶表示素子は、フォトリソグラフィーの工程を必要としないので、液晶の特性に悪影響がもたらされることがなく、信頼性に優れたものとなっている。

【0061】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。実施例中におけるプレチルト角の測定は、T.J. Scheffer, et al., J. Appl. Phys., 19, 2013 (1980)に記載の方法に準拠し、He-Neレーザー光を用いる結晶回転法により行った。また、液晶セルの配向性評価は、電圧をオン・オフさせた時の液晶セル中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合良好と判断した。なお、プレチルト角の測定は、2枚の基板を、ラビング方向が逆平行になるように、さらにプレチルト角の高い領域同士およびプレチルト角の低い領域同士が2枚の基板間で互に対向するように張り合わせた液晶セルを用いて行った（図6参照）。また、配向性の評価は、2枚の基板を、ラビング方向が直交するように、さらにプレチルト角の高い領域と低い領域が2枚の基板間で互に対向するように張り合わせた

液晶セルを用いて行った(図7参照)。

【0062】合成例1

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物(以下「酸無水物」という)29.80g、p-フェニレンジアミン14.16gおよび前記式(8)で表わされるジアミン1.04gをN-メチル-2-ピロリドン405gに溶解させ、60℃で6時間反応させた。次いで、反応混合物を大過剰のメタノールに注ぎ、反応生成物を沈澱させた。その後、メタノールで洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、固有粘度1.06dl/gの特定重合体I(Ia)40.35gを得た。

【0063】合成例2

合成例1で得られた特定重合体I(Ia)40.00gに、800gのN-メチル-2-ピロリドン、52.58gのピリジンと40.71gの無水酢酸を添加し、115℃で4時間イミド化反応をさせた。次いで、反応生成物を合成例1と同様にして沈澱させ、固有粘度1.08dl/gの特定重合体II(IIa)35.65gを得た。

【0064】合成例3

合成例1において、酸無水物を28.58g、p-フェニレンジアミンを13.10gおよび前記式(8)で表わされるジアミンを3.32gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(Ib)を得た。さらにこの特定重合体I(Ib)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.99dl/gの特定重合体II(IIb)36.30gを得た。

【0065】合成例4

合成例1において、酸無水物を27.00g、p-フェニレンジアミンを11.72gおよび前記式(8)で表わされるジアミンを6.28gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(Ic)を得た。さらにこの特定重合体I(Ic)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.94dl/gの特定重合体II(IIc)36.55gを得た。

【0066】合成例5

合成例1において、酸無水物を26.24g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを10.13g、前記式(8)で表わされるジアミンを6.10g、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドを2.53gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(Id)を得た。さらにこの特定重合体I(Id)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.92dl/gの特定重合体(IIId)35.43gを得た。

【0067】合成例6

合成例1において、酸無水物を20.05g、ジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルメタン13.30gおよび前記式(8)で表わされるジアミンを11.65gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(Ie)を得た。さらにこの特定重合体I(Ie)を用いて

合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.91dl/gの特定重合体II(IIe)36.07gを得た。

【0068】合成例7

合成例1において、酸無水物を25.12g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミン4.85g、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-ジアミノベンゼン9.20gおよび前記式(8)で表わされるジアミンを5.84gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I f)を得た。さらにこの特定重合体I(I f)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.99dl/gの特定重合体(IIIf)36.60gを得た。

【0069】合成例8

合成例1において、酸無水物を19.25g、ジアミンとして3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン14.57gおよび前記式(8)で表わされるジアミンを11.18gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I g)を得、さらにこの特定重合体I(I g)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.94dl/gの特定重合体II(IIg)35.30gを得た。

【0070】合成例9

合成例1において、酸無水物を23.47g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを7.36g、前記式(4)で表わされるジアミンを8.18g、前記式(8)で表わされるジアミンを6.00gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I h)を得た。さらにこの特定重合体I(I h)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.96dl/gの特定重合体II(IIh)35.44gを得た。

【0071】合成例10

合成例1において、酸無水物を29.98g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを13.42g、前記式(8)で表わされるジアミンを1.35g、n-ヘキサデシルアミン1.25gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I i)を得た。さらにこの特定重合体I(I i)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.93dl/gの特定重合体(IIi)34.85gを得た。

【0072】合成例11

合成例1において、酸無水物を28.74g、ジアミンとして、p-フェニレンジアミンを13.17g、モノアミンとしてn-ヘキサデシルアミンを3.09gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I j)を得た。さらにこの特定重合体I(I j)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.89dl/gの特定重合体II(IIj)34.08gを得た。

【0073】合成例12

合成例1において、酸無水物を5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル)ー3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物26.14g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを8.56g、前記式(8)で表わされるジアミンを10.30gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(Ik)を得た。さらにこの特定重合体I(Ik)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.88dl/gの特定重合体II(IIk)34.90gを得た。

#### 【0074】合成例13

合成例1において、酸無水物を1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラン-1,3-ジオン27.52g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを7.93g、前記式(8)で表わされるジアミンを9.55gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(Ii)を得た。さらにこの特定重合体I(Ii)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.87dl/gの特定重合体II(IIi)34.30gを得た。

#### 【0075】合成例14

合成例1において、酸無水物をビスクロ[2.2.2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物25.45g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを8.87g、前記式(8)で表わされるジアミンを10.68gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I m)を得た。さらにこの特定重合体I(I m)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.86dl/gの特定重合体II(II m)36.51gを得た。

#### 【0076】合成例15

合成例1において、酸無水物を32.78g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを7.91g、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリドを4.32gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I n)を得た。さらにこの特定重合体I(I n)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.91dl/gの特定重合体II(II n)36.40gを得た。

#### 【0077】合成例16

合成例1において、酸無水物を32.78g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを7.91g、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリドを4.32gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I o)を得た。さらにこの特定重合体I(I o)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.89dl/gの特定重合体II(II o)36.45gを得た。

#### 【0078】合成例17

合成例1において、酸無水物を15.14g、ジアミン

としてp-フェニレンジアミンを2.74gおよび2,2-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを27.12gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I p)を得た。さらにこの特定重合体I(I p)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.92dl/gの特定重合体II(II p)36.54gを得た。

#### 【0079】合成例18

合成例1において、酸無水物を25.94g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを9.39g、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンを9.67gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I q)を得た。さらにこの特定重合体I(I q)を用いて合成例2と同様にしてイミド化反応を行い、固有粘度0.92dl/gの特定重合体II(II q)36.00gを得た。

#### 【0080】合成例19

合成例1において、酸無水物を1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物25.54g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを12.68g、前記式(8)で表わされるジアミンを6.78gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I r)39.76gを得た。

#### 【0081】合成例20

合成例1において、酸無水物を1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物21.51g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを5.93g、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルを17.56gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I s)40.12gを得た。

#### 【0082】合成例21

合成例1において、酸無水物を1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物14.55g、ジアミンとして2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンを30.45gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I t)39.11gを得た。

#### 【0083】合成例22

合成例1において、酸無水物を1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物14.46g、ジアミンとして2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンを28.76g、モノアミンとしてn-ヘキサデシルアミンを1.78gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I(I u)40.54gを得た。

#### 【0084】合成例23

合成例1において、酸無水物をピロメリット酸二無水物28.30g、ジアミンとして、p-フェニレンジアミンを13.33g、前記式(7)で表わされるジアミン

を3.34gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I (Iv) 39.76gを得た。

#### 【0085】合成例24

合成例1において、酸無水物をピロメリット酸二無水物26.99g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを12.04g、モノアミンとしてn-ヘキサデシルアミンを5.97gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I (Iw) 39.77gを得た。

#### 【0086】合成例25

合成例1において、酸無水物をピロメリット酸二無水物22.70g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを5.63g、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルを16.67gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I (Ix) 40.16gを得た。

#### 【0087】合成例26

合成例1において、酸無水物をピロメリット酸二無水物23.38g、ジアミンとしてp-フェニレンジアミンを5.80g、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリドを15.82gとした以外は合成例1と同様にして特定重合体I (Iy) 40.22gを得た。

#### 【0088】実施例1

合成例2で得られた特定重合体 (IIa) 5gを $\gamma$ -ブチロラクトン120gに溶解させて、固形分濃度4重量%の溶液とし、この溶液を孔径1 $\mu$ mのフィルターで濾過し、液晶配向剤溶液を調製した。この溶液を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板の上に透明電極面に、回転数3000rpmで3分間スピナーを用いて塗布し、100℃×30秒の仮焼成を行った。つづいて、プレチルト角測定用液晶表示素子の場合は、3cm×3cmのパターンのマスクを介して、また配向性評価用液晶表示素子の場合は100 $\mu$ m×100 $\mu$ mのパターンのマスクを介して、メタルハライドランプを光源とする紫外線(365nmにおける光の強度; 10J/cm<sup>2</sup>)を照射した。その後180℃で1時間、本焼成を行い、0.05 $\mu$ mの塗膜を形成した。この際の塗膜を形成する重合体中における特定構造単位IIの存在割合は92モル%であった。

【0089】この塗膜にナイロン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロール毛足押し込み長0.6mm、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒でラビング処理を行った。この後、イソプロピルアルコール蒸気による洗浄を行い、プレチルト角の高低のパターンを持つ液晶配向膜を有する基板を作製した。次に、一対のラビング処理された上記基板の液晶配向膜側の外縁に、直径17 $\mu$ mの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷で塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように、また、プレチルト角測定の場合は、ラビング方向

が逆平行になるように、配向性評価の場合は、ラビング方向が直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。

【0090】次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶(メルク社製、MLC-2001)を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子のプレチルト角を測定したところ、紫外線照射領域で0.7°、未照射領域で3.5°であり、光照射によるプレチルト角変化は大きいものであった。また液晶表示素子の配向性はそれぞれの領域で良好であった。

#### 【0091】実施例2

実施例1にて得られた液晶配向膜を用いて、液晶表示素子を作製した。図8に示すように、基板11上に絵素部12、13が形成されており、この絵素部を覆って、液晶配向膜14が形成されている。基板11の表面に対向する位置には後述する放射線照射工程時のマスク15が配置されている。本実施例によれば、先ず公知の方法により絵素部12、13を基板11に形成した。次にこの絵素部12、13を覆って基板11の全面に液晶配向膜14を形成した。本実施例では液晶配向膜14として、実施例1にて得られた液晶配向剤を使用し、0.05 $\mu$ m厚の液晶配向膜を形成した。この際の液晶配向膜を形成する重合体中における特定構造単位IIの存在割合は92モル%であった。なお、本実施例では、液晶配向剤の塗膜の仮焼成後にラビング処理を行った。次に、放射線16を液晶配向膜14に照射した。この放射線16の照射工程は液晶配向膜形成後の任意の時点で実施できる。具体的には、液晶配向剤塗布後、仮焼成後、本焼成後、ラビング後、のいつでもよい。

【0092】マスク15を用いて放射線を照射した場合、斜線で示される15aは、放射線16を透過しない遮光部分である。斜線が施されていない部分15bは、放射線16を透過する遮光部分である。透過部分は、絵素領域の一部に対応している。マスク15としては、例えば通常使用されるフォトマスクと同様のマスクを使用することができる。また、マスクを用いずに、集光された放射線を所望の領域に照射してもよい。液晶配向膜14に照射する放射線としては、本実施例では紫外線を用いた。

【0093】液晶表示素子を構成する上下両基板に放射線照射を行った後、放射線照射をした部分と放射線照射しなかった部分が対になるように上下基板を重ね合わせた。絵素の各部分で、放射線照射しなかった側、つまりプレチルト角の高い側が配向方向を制御するので、1絵素中に正逆2方向の視角方向を作成することができる。このようにして得られた液晶表示素子は、正視角方向、

逆視角方向ともに反転現象や急激なコントラスト低下がなく、従来の視角 $45^\circ$ に対し $80^\circ$ という広い視角が得られた。

#### 【0094】実施例3～18

実施例1において、合成例3～18で得られた特定重合体IIb～IIqを用いた以外は、実施例1と同様にし

て液晶表示素子を作製し、その液晶表示素子の配向性および紫外線照射領域、未照射領域のプレチルト角を測定した。結果を表1に示した。

#### 【0095】

【表1】

実施例	特定重合体II	脂肪族／脂環族炭化水素含有基			プレチルト角( $^\circ$ )		液晶配向性	特定構造単位II(注)
		酸二無水物	ジアミン	末端	照射領域	未照射領域		
3	IIb	○	○	—	0.9	7.0	良好	93
4	IIc	○	○	—	2.3	10.5	同上	94
5	II d	○	○	—	1.8	9.8	同上	89
6	II e	○	○	—	2.5	10.4	同上	93
7	II f	○	○	—	2.3	8.2	同上	85
8	II g	○	○	—	2.0	6.9	同上	78
9	II h	○	○	—	2.0	7.0	同上	92
10	II i	○	○	○	1.5	9.2	同上	92
11	II j	○	—	○	2.0	5.4	同上	95
12	II k	○	○	—	2.4	6.0	同上	100
13	II l	○	○	—	2.5	5.9	同上	87
14	II m	○	—	—	2.7	6.3	同上	100
15	II n	○	—	—	2.4	6.9	同上	98
16	II o	○	—	—	2.1	4.2	同上	80
17	II p	○	—	—	1.4	3.5	同上	75
18	II q	○	—	—	0.9	3.0	同上	99

(注) 液晶配向膜を形成する重合体中における特定構造単位IIの存在割合(モル%)  
表2の(注)も同じ

#### 【0096】実施例19～23

実施例1において、合成例19～23で得られた特定重合体I r～I vを用い、紫外線照射を本焼成後( $250^\circ\text{C} \times 1$ 時間)に行い、液晶としてネマチック型液晶(メルク社製)ZLI-2293を使用した以外は、実施例

1と同様にして液晶表示素子を作製し、その液晶表示素子の配向性およびプレチルト角を測定した。結果を表2に示した。

#### 【0097】

【表2】

実施例	特定重合体I	脂肪族／脂環族炭化水素含有基			プレチルト角( $^\circ$ )		液晶配向性	特定構造単位I(注)
		酸二無水物	ジアミン	末端	照射領域	未照射領域		
19	I r	○	○	—	0.4	8.3	良好	90
20	I s	○	—	—	0.7	7.5	同上	85
21	I t	○	—	—	0.4	4.1	同上	90
22	I u	○	—	○	0.5	6.8	同上	96
23	I w	—	○	—	3.5	8.5	同上	94

#### 【0098】比較例1

合成例24で得られた特定重合体I(I w)を用いた以外は、実施例19～23と同様にして液晶表示素子を作製しその評価を行ったところ、プレチルト角は紫外線照射領域で $4.6^\circ$ 、未照射領域で $5.5^\circ$ であり、光照射によるプレチルト角変化は少なく目的の液晶配向分割方式の液晶表示素子を得ることができなかった。

#### 【0099】比較例2

合成例25で得られた特定重合体I(I x)を用いた以外は、実施例19～23と同様にして液晶表示素子を作製しその評価を行ったところ、プレチルト角は紫外線照

射領域で $5.3^\circ$ 、未照射領域で $5.1^\circ$ であり、光照射によるプレチルト角変化は少なく目的の液晶配向分割方式の液晶表示素子を得ることができなかった。

#### 【0100】比較例3

合成例26で得られた特定重合体I(I y)を用いた以外は、実施例19～23と同様にして液晶表示素子を作製しその評価を行ったところ、プレチルト角は紫外線照射領域で $7.2^\circ$ 、未照射領域で $7.0^\circ$ であり、光照射によるプレチルト角変化は少なく目的の液晶配向分割方式の液晶表示素子を得ることができなかった。

#### 【0101】

【発明の効果】本発明の液晶配向剤によれば、液晶の配向性が良好で、少ない放射線照射エネルギーでプレチルト角が大きく変化する、広い視野角を有する配向分割方式のTN-STN型表示素子用として好適な液晶配向膜が得られる。また、本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、使用する液晶を選択することにより、SH (Super Homeotropic)、強誘電性、反強誘電性液晶表示素子にも好適に使用することができる。さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成した配向膜を有する液晶表示素子は、液晶の配向性および信頼性に優れ、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

【0102】本発明の好ましい実施態様を記載すれば以下のとおりである。

1. 液晶配向分割方式の液晶表示素子に用いられる液晶配向剤であって、前記式で表わされる構造単位、および前記式(2)で表わされる構造単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を含有してなり、且つ薄膜として放射線照射した後と放射線照射する前とを比較すると液晶のプレチルト角を変化させる性質を示す重合体からなる液晶配向剤。

2. 一对の基板間に液晶層を有し、該基板と該液晶層の間に液晶配向膜を有する液晶配向分割方式の液晶表示素子であって、少なくとも一方の該液晶配向膜が上記1に記載の液晶配向剤より形成されている液晶表示素子。

3. 前記液晶配向膜が微小な領域に区分され、該微小な領域毎にその表面状態が異なるように処理されている上記2の液晶表示素子。

【0103】4. 一对の基板の少なくとも一方の基板に、上記1に記載の液晶配向剤を塗布・焼成して液晶配向膜を形成する工程と、該液晶配向膜の形成された該基板に部分的に放射線を照射する工程からなる、液晶表示素子の製造方法。

5. 上記液晶配向剤が前記式(1)で表わされる構造単位および前記式(2)で表わされる構造単位よりなる群から選ばれる構造単位を、全構造単位に基づき、40～100モル%の範囲で含有する重合体からなる上記4の液晶表示素子の製造方法。

6. 上記液晶配向剤が、前記式(A)で表わされる構造単位、および前記式(B)で表わされる重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体からなる上記4の液晶表示素子の製造方法。

7. 上記重合体のN-メチルピロリドン中30℃で測定した固有粘度が0.05～1.0dl/gである上記6の液晶表示素子の製造方法。

8. 一对の基板の少なくとも一方の基板に、テトラカルボン酸二無水物および前記ジアミン化合物の少なくともいずれかに脂肪族および脂環族から選ばれる少なくとも1種の炭化水素基が含有されているテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させて得られる重合体および該重合体をイミド化することによって得られる重合体よりなる群から選ばれる重合体からなる液晶配向剤を塗布・焼成して配向膜を形成する工程と、該配向膜の形成された該基板に部分的に放射線を照射する工程からなる、液晶表示素子の製造方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のTN-STN型表示素子の電圧-透過率特性を示している。

【図2】同一基板上に高、低2種類のプレチルト角を示す液晶配向膜を備えた液晶表示素子の構造の一例である。

【図3】同一基板上に、同一プレチルト角を示す液晶配向膜を備えた液晶表示素子の構造の一例である。

【図4】異なるプレチルト角を示す2種類の液晶配向剤を使用して、同一基板上にプレチルト角の高低のあるパターンを有する液晶配向膜を作製する方法の説明図である。

【図5】本発明の感放射線性配向分割用液晶配向剤を使用した、配向分割方式の液晶表示素子の作製方法の説明図である。

【図6】プレチルト角測定に用いた液晶表示素子の断面図である。

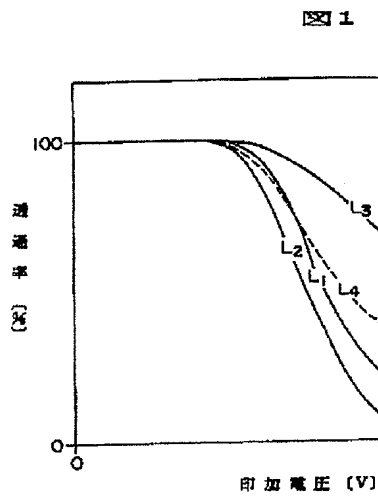
【図7】配向性評価に用いた液晶表示素子の断面図である。

【図8】本発明の実施例における液晶配向膜を用いて液晶表示素子を作成する際の手順を示す説明図である。

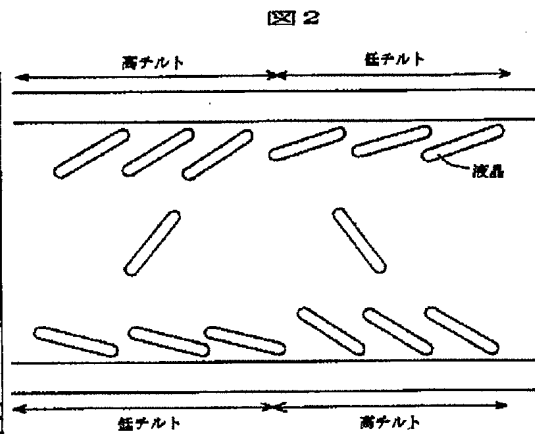
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 液晶配向膜A (プレチルト角A)
- 3 液晶配向膜B (プレチルト角B)
- 4 ポジレジスト
- 5 放射線
- 6 フォトマスク
- 7 液晶配向膜A変質 (プレチルト角C)
- 8 液晶層
- 11 基板
- 12 絵素部
- 13 絵素部
- 14 配向膜
- 15 マスク
- 16 放射線

【図1】

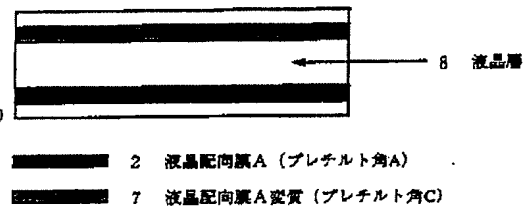


【図2】



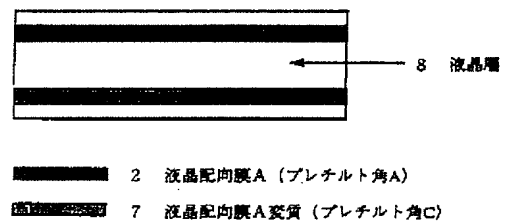
【図6】

図6

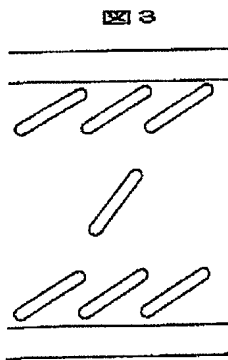


【図7】

図7

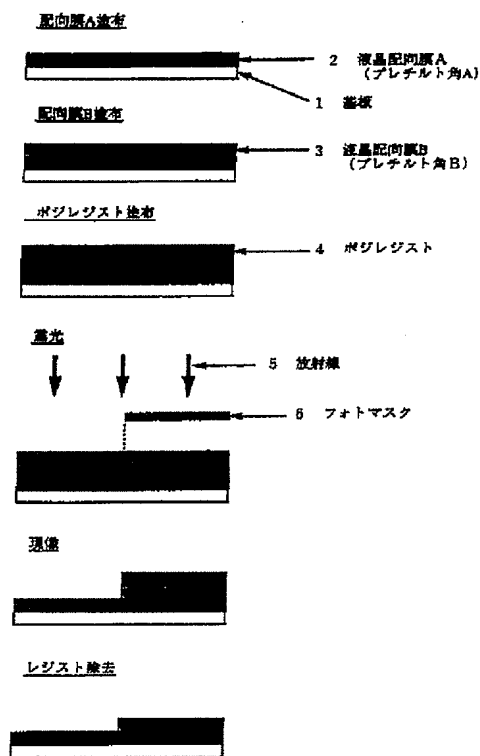


【図3】



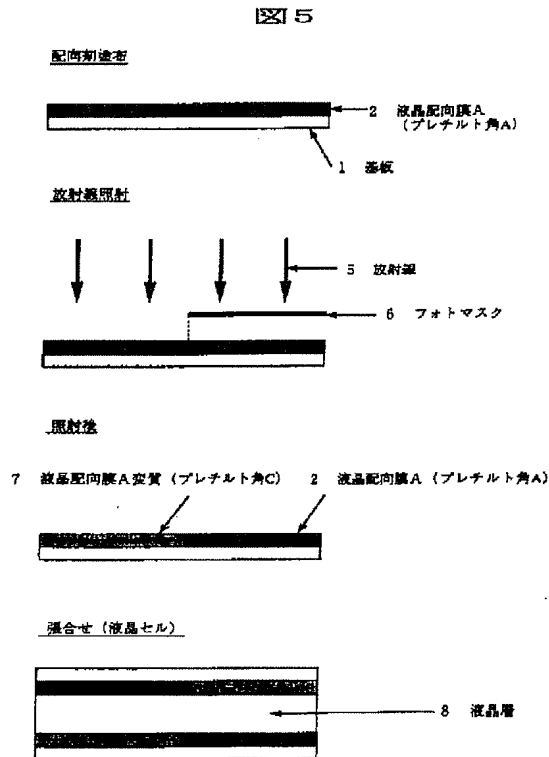
【図4】

図4

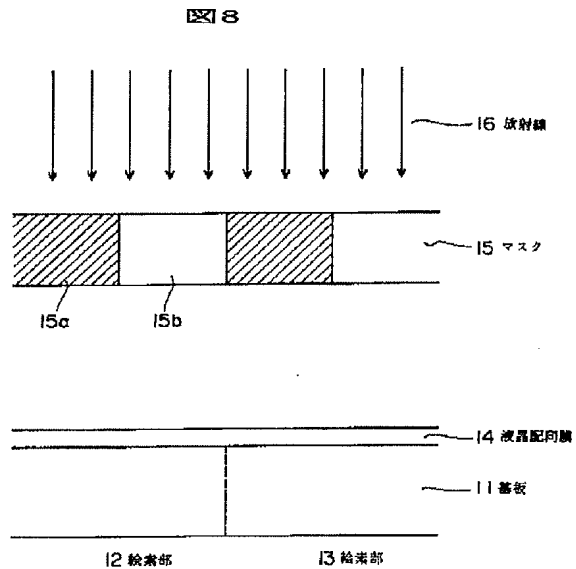




【図5】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 岩越 洋子  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内

(72)発明者 牧野 誠司  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内

(72)発明者 河村 繁生  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 津田 祐輔  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 別所 信夫  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内